



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Simulación del campo electromagnético en sustratos
SERS de nanofibras ordenadas recubiertas con
metales

Simulation of electromagnetic field in SERS
substrates consisting of ordered nanofibers coated
with metals

Autor

Gonzalo Esteban Caparroso

Directores

Reyes Mallada Viana

Marta Lafuente Adiego

Grado en Ingeniería Química

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

Curso 2019/2020

Agradecimientos

Simplemente darle las gracias, una vez más, a Reyes y a Marta por su constante ayuda, apoyo y motivación durante estos meses. Aunque esta no era la idea original del TFG, me siento muy satisfecho con todo lo que he aprendido.

También, darle las gracias a mis padres por apoyarme siempre en mis estudios, a mis abuelos, a mis amigos de Tudela, y sobre todo a la gente que me llevo tras estos años en Zaragoza.

Gracias.

Simulación del campo electromagnético en sustratos SERS de nanofibras ordenadas recubiertas con metales

RESUMEN

Debido al auge que está experimentando la tecnología SERS (de sus siglas en inglés, *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) en los últimos años y al elevado número de aplicaciones que lo utilizan, por ejemplo en la detección temprana y a muy bajas concentraciones de agentes químicos en fase gas, uno de los desafíos más importantes es el de diseñar sustratos que sean capaces de mejorar la actividad SERS, y que además sean de bajo coste, tengan alta sensibilidad y selectividad.

Este trabajo estudia el aumento del campo electromagnético que se origina en sustratos SERS formados por nanofibras ordenadas de PVDF y recubiertas con una capa de oro, plata y cobre mediante el método computacional de diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD, de sus siglas en inglés, *finite-difference time-domain*).

ÍNDICE GENERAL

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	ANTECEDENTES Y MOTIVACIÓN	1
1.2	ESPECTROSCOPIA RAMAN-SERS.....	2
1.2.1	Factor de aumento SERS (EF).....	3
1.2.2	Tipos de sustratos	4
1.3	OBJETIVO Y ALCANCE	6
2	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	7
3	RESULTADOS	9
3.1	OPTIMIZACIÓN DE LAS SIMULACIONES.....	9
3.2	ESTUDIO DEL ESPACIADO ENTRE NANOFIBRAS Y ESPESOR DE LA CAPA METÁLICA	11
3.3	ESTUDIO DEL DIÁMETRO DE LAS NANOFIBRAS	16
3.4	ESTUDIO DEL METAL PLASMÓNICO	17
4	CONCLUSIONES.....	20
5	BIBLIOGRAFÍA.....	21

1 INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES Y MOTIVACIÓN

Este trabajo fin de grado se enmarca en el proyecto nacional “Tecnologías avanzadas de adsorción, detección SERS y catálisis para guerra química, AS3” que se realiza en el Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) de la Universidad de Zaragoza.

En los conflictos bélicos ocurridos principalmente desde la Primera Guerra Mundial y en los ataques terroristas producidos en los últimos años en Siria se han utilizado compuestos químicos tóxicos como armas de guerra. De este modo, ha nacido la necesidad de detectar agentes tóxicos en fase gas, como el fosgeno, el gas mostaza o el gas sarín, entre otros, pues es fundamental para asegurar la seguridad de la población civil y militar [1]. Estos gases pueden crear una atmósfera tóxica en poco segundos. Por ejemplo, los límites de exposición AEGL-3 (de sus siglas en inglés, *Acute Exposure Guideline Level*) para un tiempo de exposición de 10 minutos son: para el fosgeno 3,6 ppm [2], para el gas mostaza 0,59 ppm [3], y para el gas sarín 0,0064 ppm [4]. Estos valores indican la concentración a partir de la cual se estima que la población en general podría experimentar efectos amenazantes para la vida o la muerte.

Existen diferentes tecnologías para la identificación de agentes tóxicos en fase gas como la cromatografía de gases, la espectroscopía de fluorescencia y la espectroscopía de movilidad iónica, pero la principal desventaja de estas técnicas más convencionales es que deben combinarse con otras técnicas para proporcionar límites de detección bajos [5]. Los biosensores [6] o técnicas como la electroquímica han demostrado tener buena sensibilidad y selectividad, ya que permiten detectar agentes químicos en concentraciones de partes-por-millón (ppm) [7]. La espectroscopía Raman-SERS ofrece una alta selectividad al ser capaz de monitorizar la huella dactilar de las moléculas con una alta sensibilidad, ppm e incluso de partes-por-billón (ppb). La Tabla 1 muestra algunos ejemplos de concentraciones que han sido detectadas en sustratos SERS de agentes químicos tóxicos.

Tabla 1. Resumen de los resultados más relevantes publicados hasta el momento en detección SERS de diferentes simulantes de agentes químicos en concentraciones inferiores a 5 ppmV

Agente tóxico	Molécula simulante (detectada)	Límite de detección	Sustrato SERS utilizado	Fase de detección	Ref.
Difosgeno	–	30 ppb	Nanoesferas de Au	Fase líquida	[8]
Fosgeno	–	60 ppb	Nanoesferas de Au	Fase líquida	[8]
Gas tabún	–	0,1 ppm	Nanopilares de Au	Fase líquida	[9]
Gas sarín	Metilfosfonato de dimetilo (DMMP)	2,5 ppm	Nanoplatos de Au	Fase gas	[10]

1.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN-SERS

SERS (de sus siglas en inglés, *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) es una técnica espectroscópica que aumenta la intensidad de la señal Raman en varios órdenes de magnitud. Es una herramienta muy potente en la detección de agentes tóxicos, contaminantes ambientales o explosivos por sus capacidades de detección no destructivas, no invasiva y ultrasensible [11].

El aumento de la señal Raman se origina por la combinación de un mecanismo químico de transferencia de carga entre el analito y el metal, y un mecanismo electromagnético de interacción entre la luz incidente y el metal [12].

El mecanismo químico de transferencia de carga está relacionado con las propiedades electrónicas del adsorbato. Se produce por un proceso de transferencia de carga de un electrón del nivel de Fermi, E_f , del metal hacia el orbital LUMO (de sus siglas en inglés, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) de la molécula absorbida sobre la superficie del metal. También puede ocurrir el proceso contrario, es decir, que el electrón vaya del orbital HOMO (de sus siglas en inglés, *Highest Occupied Molecular Orbital*) de la molécula hacia el nivel de Fermi del metal [13]. Sin embargo, la contribución de este mecanismo es muchísimo menor que la que aporta el mecanismo electromagnético, ya que el factor de aumento debido a este

mecanismo es del orden de 10^2 - 10^3 frente a un factor de aumento del orden de 10^6 - 10^{10} debido al mecanismo electromagnético [14].

El mecanismo electromagnético, el cual se va a estudiar a lo largo de este trabajo, se debe a la excitación del plasmón de resonancia superficial localizada (LSPR, de sus siglas en inglés, *localized surface plasmon resonance*) de una nanoestructura metálica. Este fenómeno, ilustrado en la Figura 1, ocurre cuando una onda electromagnética como la luz, interactúa con una superficie metálica, provocando la oscilación colectiva de los electrones del metal en resonancia con la longitud de onda de la luz incidente, que originan una amplificación del campo electromagnético sobre la superficie [15].

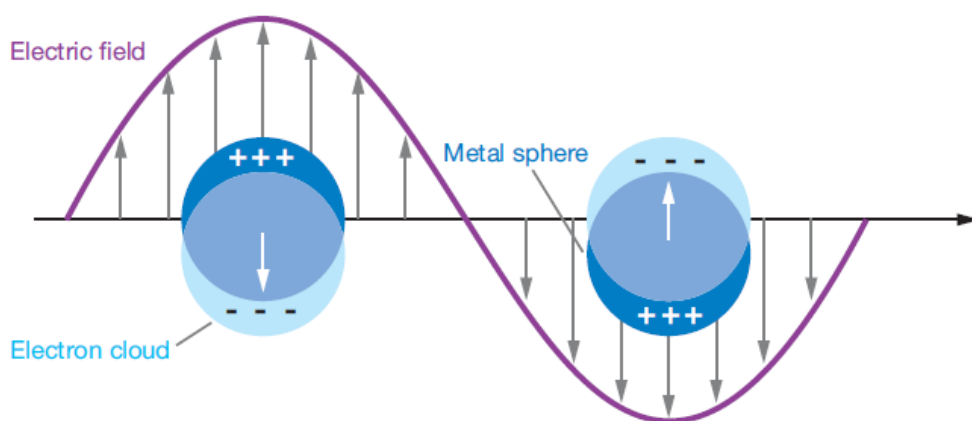


Figura 1. Ilustración de LSPR [16]

1.2.1 Factor de aumento SERS (EF)

El factor de aumento SERS (EF, de sus siglas en inglés, *Enhancement Factor*) cuantifica la amplificación de la señal Raman de la molécula respecto al mismo experimento en ausencia del sustrato SERS. Existen muchas maneras de calcularlo experimentalmente [17], una de las más utilizadas es el factor de aumento analítico (AEF, de sus siglas en inglés, *Analytical Enhancement Factor*), que se calcula siguiendo la Ecuación 1.

$$AEF = \frac{\frac{I_{SERS}}{C_{SERS}}}{\frac{I_{Raman}}{C_{Raman}}}$$

Ecuación 1

Donde I_{SERS} y C_{SERS} son la intensidad y la concentración de la molécula medidos en condiciones SERS e I_{Raman} y C_{Raman} son la intensidad y la concentración de la molécula medidos en ausencia del sustrato SERS.

El factor de aumento SERS es proporcional al campo electromagnético según la Ecuación 2.

$$EF \propto \left(\left| \frac{E}{E_0} \right| \right)^4 \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde $|E|$ es la intensidad del campo eléctrico generado en el espacio entre o sobre las nanoestructuras metálicas y $|E_0|$ es la amplitud de la onda electromagnética de excitación cuyo valor es 1 [18].

En este trabajo, el EF teórico se va a calcular utilizando el método computacional de diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD, de sus siglas en inglés, *finite-difference time-domain*) que calcula la evolución del campo electromagnético en función del tiempo resolviendo las ecuaciones de Maxwell de manera numérica dentro de celdas discretas [19].

1.2.2 Tipos de sustratos

El grado de amplificación de la señal SERS depende de varios factores, entre ellos, la geometría y la composición del metal plasmónico. Los metales más utilizados, debido a sus propiedades dieléctricas, son el oro, la plata y el cobre. Todos tienen su LSPR en el rango de longitudes de onda del espectro visible y en el infrarrojo cercano (de 400 a 1000 nm). El oro es el más estable, la plata produce la mayor amplificación del campo electromagnético debido a sus propiedades dieléctricas, sin embargo, se oxida con mucha facilidad, y el cobre es el menos utilizado porque es el más reactivo [20].

Otros parámetros importantes son la forma y tamaño de la nanoestructura y el espaciado entre dos nanoestructuras adyacentes. Si el espaciado entre estas es menor a 20 nm se produce un acoplamiento de los plasmones individuales de partículas adyacentes haciendo la amplificación SERS máxima, estos espacios se conocen como “*hot spots*” [21]. Aunque el analito esté anclado en toda la superficie

metálica del sustrato, las moléculas que estén en estos puntos calientes sentirán una amplificación de la señal Raman mucho mayor [22].

Existen dos metodologías de fabricación de sustratos SERS: “*bottom-up*” y “*top-down*”. En general, los sustratos SERS más estudiados han consistido en nanopartículas sintetizadas mediante procesos químicos y depositadas sobre soportes sólidos [23]. La principal ventaja de esta técnica es su rápida y económica preparación con un buen control de la forma, tamaño y composición de las nanopartículas metálicas [24], y la desventaja es la baja uniformidad que pueden presentar los sustratos al depositar las nanopartículas sobre los soportes. Por su parte, los sustratos fabricados por la metodología “*top-down*” son más reproducibles y permiten un mayor control sobre el diseño final del sustrato SERS. Las técnicas de nanofabricación más comunes incluyen la litografía por haz de electrones [25], la deposición electroquímica [26] y la deposición de capas atómicas [27] donde podemos tener un control preciso de las dimensiones de las nanoestructuras, pero tienen una limitada escalabilidad. Este trabajo pretende estudiar el efecto SERS que se produce en nanofibras altamente ordenadas fabricadas por la técnica del “*electrospinning*”, técnica que posee una alta producción y un bajo coste. Por su parte, la ordenación de las nanofibras es crucial para obtener una señal SERS homogénea [28].

La técnica del “*electrospinning*” es un proceso electrohidrodinámico en el que se electrifica la gota de una solución polimérica aplicando un diferencial de voltaje entre la jeringuilla donde se aloja la solución y la superficie colectora. De este modo, la gota se deforma en un cono de Taylor que expulsa una corriente lineal que al estirarse va reduciendo su diámetro y que solidifica a medida que llega al colector. Los parámetros más importantes de esta técnica son el diferencial de voltaje aplicado, el caudal de la solución alimentado y la distancia que hay entre la jeringuilla y el colector [29].

Las ventajas de este tipo de sustratos SERS formados por nanofibras son su resistencia mecánica, su fácil modificación de la superficie durante su preparación y su buena organización en estructuras tridimensionales que pueden facilitar el acceso del analito [30].

1.3 OBJETIVO Y ALCANCE

El principal objetivo de este trabajo es el estudio teórico de la amplificación del campo electromagnético en sustratos SERS constituidos por nanofibras ordenadas y recubiertas con diferentes metales plasmónicos. El análisis de las diferentes configuraciones nos permitirá conocer cuál posee la mejor respuesta SERS, para en el futuro poder sintetizarlo y evaluarlo experimentalmente.

Este estudio teórico y análisis se realizará utilizando el método computacional de diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD) para el que se emplea el software de simulación “Lumerical Solutions Inc.” de Ansys.

A continuación, se detallan los objetivos del trabajo:

- Estudio bibliográfico de nanofibras ordenadas preparadas mediante la técnica del “*electrospinning*” y elección de las nanofibras ordenadas con mayor potencial para ser aplicadas en SERS.
- Simulación FDTD, modificando el espaciado entre las fibras, el tipo de metal que las recubre y el espesor de este, así como, modificando el tamaño de las nanofibras a diferentes longitudes de onda.
- Análisis comparativo de los resultados y obtención de conclusiones sobre el trabajo realizado.

2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La amplificación del campo eléctrico se ha estudiado sobre nanofibras de fluoruro de polivinilideno, PVDF. Las dimensiones de las nanofibras, 150 nm de diámetro, y la ordenación de las mismas se han basado en el trabajo de D. Li et al. [31]. La Figura 2 muestra las imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) de las nanofibras alineadas de manera paralela.

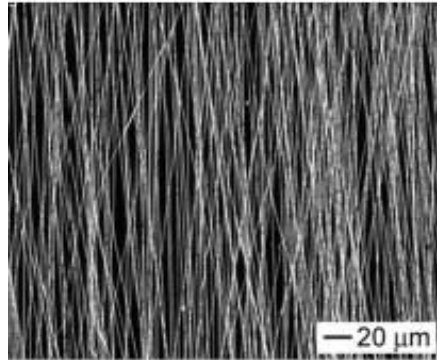


Figura 2. Imagen SEM de las nanofibras alineadas en paralelo [31]

Las simulaciones FDTD se han realizado en 2D y en 3D con el objetivo de estudiar las diferencias y optimizar el tiempo de cálculo. Las simulaciones 2D se han realizado con unas dimensiones de la celda de simulación en los ejes x e y de 450 y 2000 nm, respectivamente. Las condiciones de contorno de la celda de simulación son periódicas para el eje x y PML (de sus siglas en inglés, *perfectly matched layer*) para el eje y , para que la luz que no ha absorbido la estructura y es reflejada no vuelva a ella. El mallado ha sido refinado alrededor de las estructuras en dx y dy de 0,2 nm. La fuente de excitación ha sido una onda plana que se propaga en paralelo al eje y con el campo eléctrico paralelo al eje x .

Las simulaciones en 3D se han realizado con unas dimensiones de la celda de simulación en los ejes x , y y z de 450, 100 y 2000 nm, respectivamente. Las condiciones de contorno de la celda de simulación son periódicas para los ejes x e y , y PML para el eje z . El mallado ha sido refinado alrededor de las estructuras en dx , dy y dz de 0,4 nm. La fuente de excitación ha sido una onda plana que se propaga en paralelo al eje z y con el campo eléctrico paralelo al eje x .

La amplificación del campo se ha estudiado excitando las nanofibras con longitudes de onda que abarcan desde 450 nm a 550 nm y desde 600 nm a 800 nm, puesto que los láseres que más se utilizan en aplicaciones SERS son con longitudes de onda a 488 nm, 532 nm, 633 nm y 785 nm, además de ser los láseres que dispone el equipo Raman del laboratorio.

El índice de refracción de PVDF ha sido obtenido de [32], los de oro y plata de los datos tabulados por “Jhonson and Christy” [33] y el del cobre de los datos tabulados por “Palik” [34].

La Tabla 2 resume los parámetros estudiados en el trabajo: el diámetro de las nanofibras, el espaciado entre las nanofibras, el tipo de metal y el espesor de la capa de metal.

Tabla 2. Características de las simulaciones FDTD realizadas

Modelado	Diámetro de las nanofibras (nm)	Espaciados (nm)	Metal	Capa de metal (nm)
3D	150	5, 10, 15	Oro	10, 20, 30
2D	150	4, 5, 6, 8, 10, 15	Oro	10, 20, 30
2D	150	5, 10, 15	Plata	30
2D	150	5, 10, 15	Cobre	30
2D	200	4	Oro	30
2D	250	4	Oro	30

3 RESULTADOS

3.1 OPTIMIZACIÓN DE LAS SIMULACIONES

Inicialmente, se configuraron simulaciones en 3D con un mallado único que englobaba la estructura en dx , dy y dz de 0,2 nm, esta simulación requería un tiempo de computación de 24 horas. Para reducir este tiempo de computación, se decidió dividir el mallado en siete celdas alrededor de la estructura y aumentar dx , dy y dz a 0,4 nm. De este modo, se redujo el tiempo de computación en un 50%, 12 horas. La Figura 3 muestra los dos tipos de mallado.

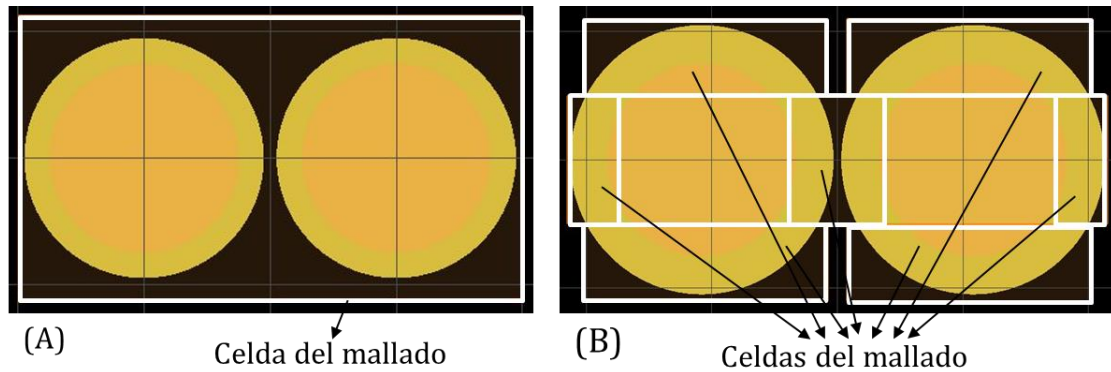


Figura 3. Comparativa de los mallados inicial (A) y optimizado (B) en las simulaciones 3D. En la imagen se observa la sección transversal de las dos nanofibras

Con el objetivo de alcanzar tiempos de computación menores, se decidió simular en 2D con el mallado de la Figura 3B, resultando en un tiempo de 15 minutos. Para comprobar que se obtenían los mismos resultados se realizaron simulaciones en 2D y en 3D para las nanofibras de diámetro 150 nm y capas de oro de 10, 20 y 30 nm con un espaciado entre nanofibras de 5, 10 y 15 nm. La Figura 4 muestra una comparación de los resultados obtenidos, y la Figura 5 muestra la distribución del campo eléctrico para las simulaciones con una capa de oro de 10 nm y un espaciado entre nanofibras de 15 nm.

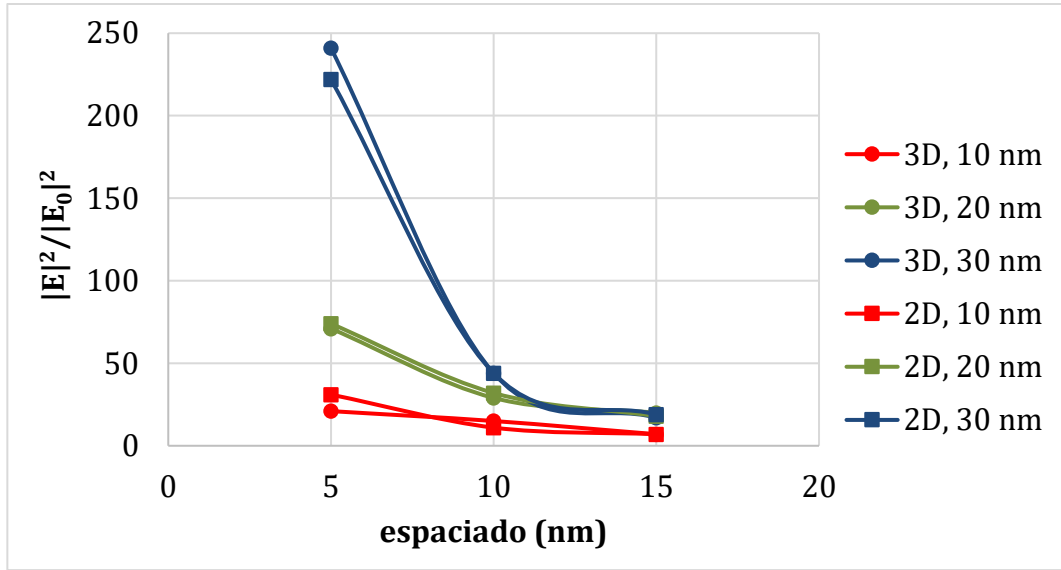


Figura 4. Resultados de las simulaciones 2D y 3D para $\lambda = 633$ nm

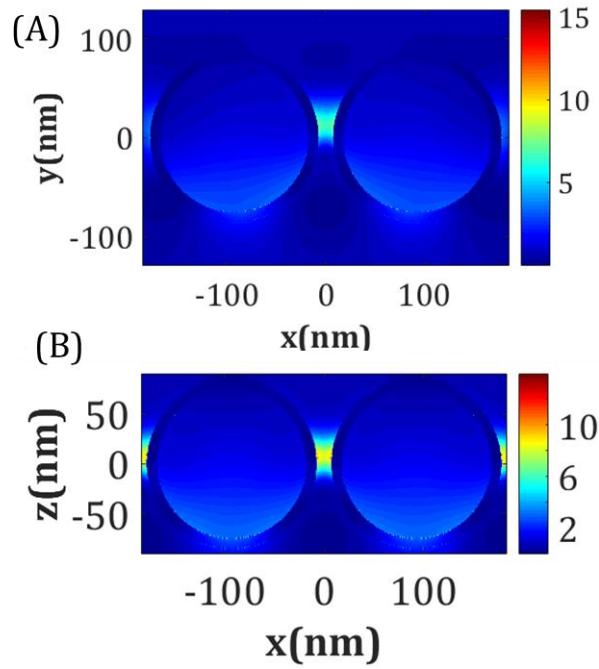


Figura 5. Distribución del campo eléctrico ($|E|^2/|E_0|^2$): (A) y (B) 10 nm de oro y espaciado 15 nm a 633 nm para 2D y 3D, respectivamente

Estos resultados nos indican que la distribución del campo eléctrico generado es la misma simulando en 3D y 2D, pero esta última supone un ahorro del tiempo de computación del 97,92 %, puesto que el tiempo de computación para las simulaciones 3D es de unos 720 minutos y para las simulaciones 2D de unos 15 minutos.

En la Figura 4 se observa una clara similitud de los resultados obtenidos para las simulaciones 3D y 2D, por tanto, se decidió que el resto de las simulaciones que se harían para los estudios serían en 2D. Además, la idea original de estas simulaciones era estudiar el efecto del espaciado entre las nanofibras y el espesor de la capa de metal, pues tras la buena optimización de los resultados ha permitido poder realizar más simulaciones con puntos intermedios para poder explicar con más detalle estos efectos.

3.2 ESTUDIO DEL ESPACIADO ENTRE NANOFIBRAS Y ESPESOR DE LA CAPA METÁLICA

En primer lugar, se ha estudiado la influencia del espaciado y el espesor de la capa de metal en la amplificación SERS. Para ello, se mantuvo constante la composición de la capa, oro, y se varió el grosor de esta 10, 20 y 30 nm, y el espaciado entre nanofibras: 4, 5, 6, 8, 10 y 15 nm.

Las Figura 6, Figura 7 y Figura 8 muestran la distribución del campo eléctrico, $\left(\frac{|E|}{|E_0|}\right)^2$, representado por la escala de colores, de la sección transversal de dos nanofibras paralelas espaciadas 5, 10 y 15 nm, con una capa de oro de 10, 20 y 30 nm, respectivamente, para las longitudes de onda de excitación de 633 nm y 785 nm.

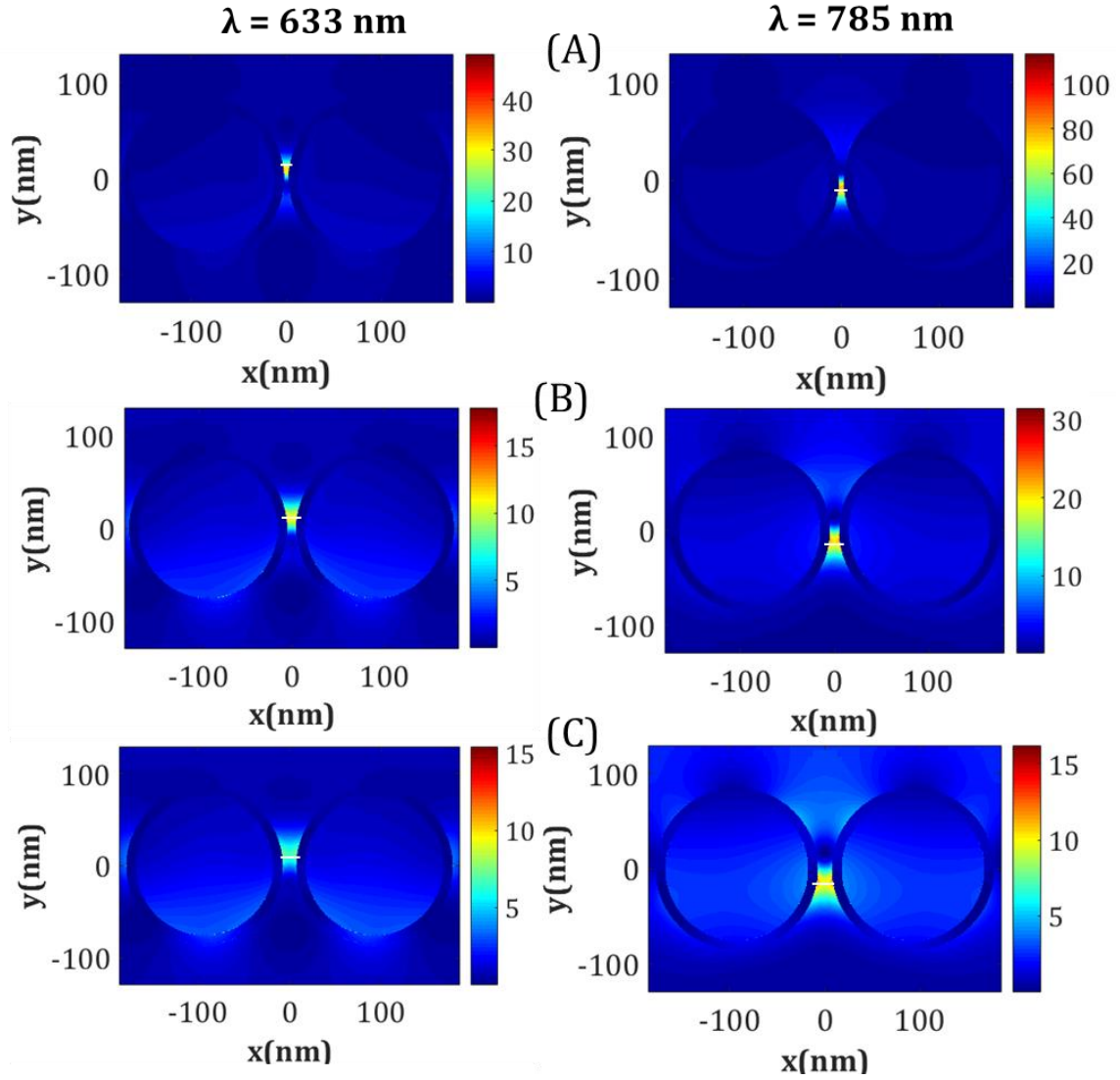


Figura 6. Distribución del campo eléctrico ($|E|^2/|E_0|^2$) para una capa de oro de 10 nm y espaciados entre nanofibras de: (A) 5 nm, (B) 10 nm y (C) 15 nm para las longitudes de onda de excitación de 633 nm (izquierda) y 785 nm (derecha). Las líneas blancas indican la zona donde la amplificación del campo eléctrico es máxima

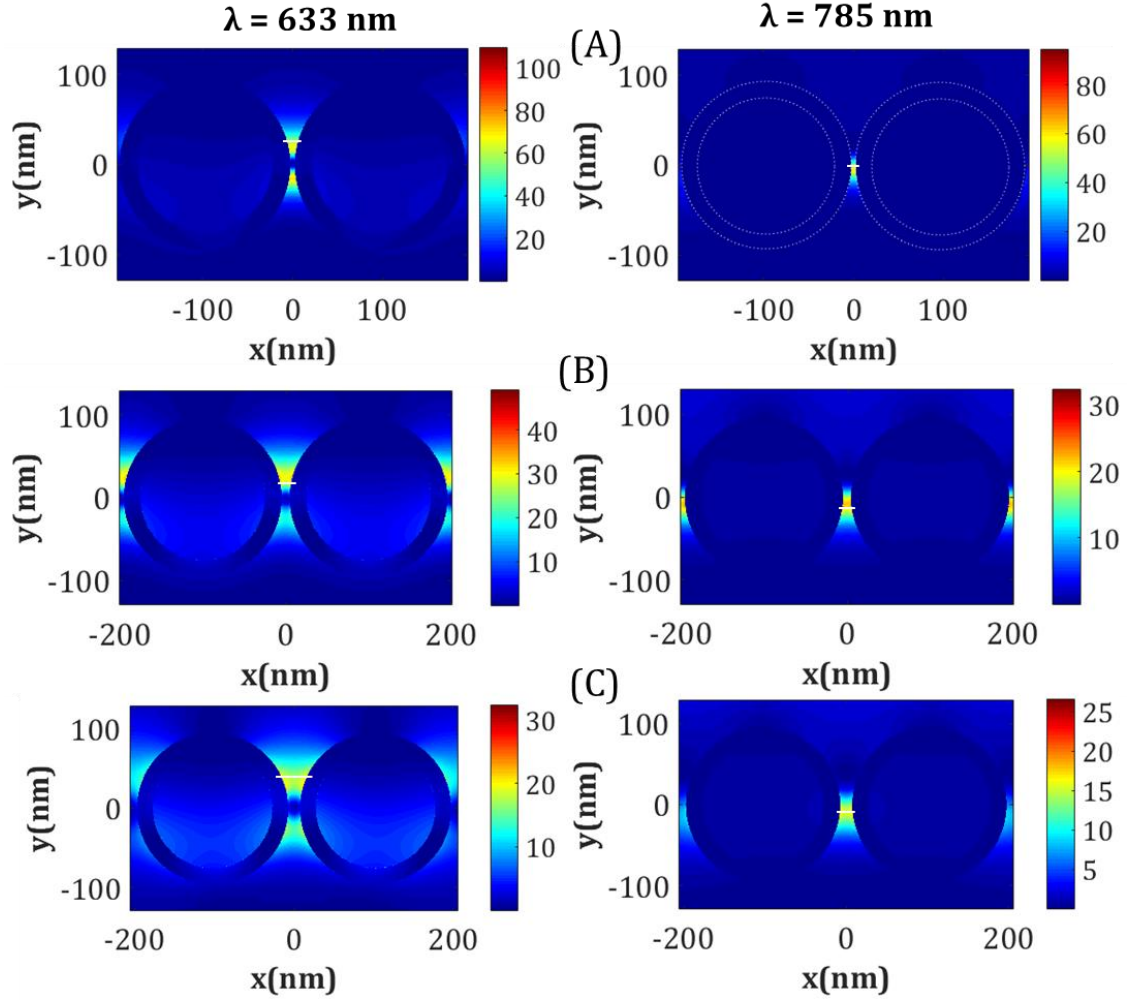


Figura 7. Distribución del campo eléctrico ($|E|^2/|E_0|^2$) para una capa de oro de 10 nm y espaciados entre nanofibras de: (A) 5 nm, (B) 10 nm y (C) 15 nm para las longitudes de onda de excitación de 633 nm (izquierda) y 785 nm (derecha). Las circunferencias punteadas blancas indican la interfase entre el aire y la fibra y la fibra y el metal, y las líneas blancas indican la zona donde la amplificación del campo eléctrico es máxima

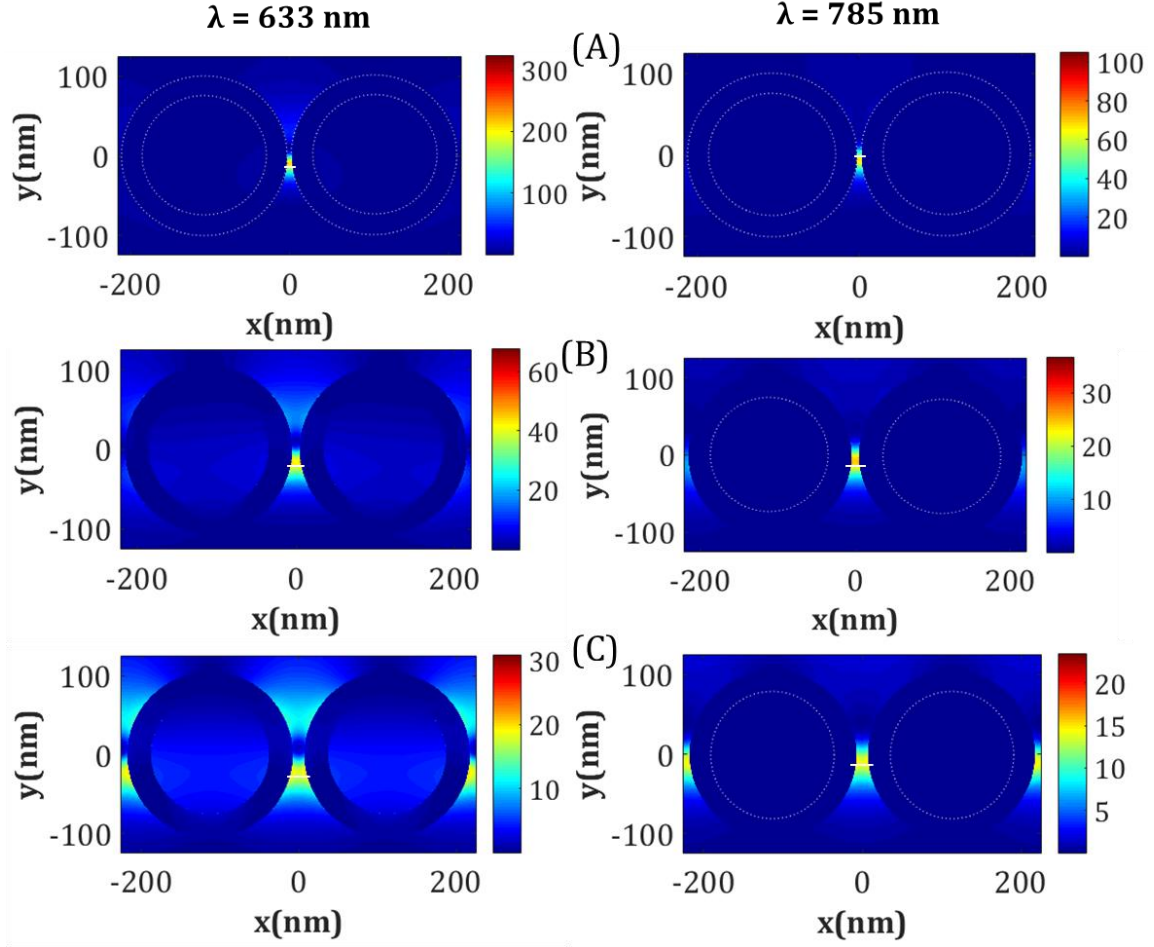


Figura 8. Distribución del campo eléctrico ($|E|^2/|E_0|^2$) para una capa de oro de 10 nm y espaciados entre nanofibras de: (A) 5 nm, (B) 10 nm y (C) 15 nm para las longitudes de onda de excitación de 633 nm (izquierda) y 785 nm (derecha). Las circunferencias punteadas blancas indican la interfase entre el aire y la fibra y la fibra y el metal, y las líneas blancas indican la zona donde la amplificación del campo eléctrico es máxima

La amplificación del campo eléctrico es máxima en el espacio entre las dos nanofibras debido al acoplamiento de los plasmones individuales [35]. Además, puede observarse en las Figura 6, Figura 7 y Figura 8 que los máximos de amplificación no se encuentran en la región donde el espaciado es menor sino que están por encima y por debajo de este, esto se debe a que el espaciado tan pequeño entre las nanofibras en comparación con el diámetro de estas se generan dos “*hot spots*”, uno por encima y otro por debajo [36].

La Figura 9 muestra la evolución del campo eléctrico ($|E|^2/|E_0|^2$) en función del espaciado entre las nanofibras para todos los espesores de oro estudiados y las longitudes de onda de 633 nm y 785 nm. Estos valores son un promedio de los datos de la distribución del campo eléctrico, en la línea, a lo largo del eje x entre las dos nanofibras, donde la amplificación es máxima. Podemos observar que la intensidad del campo eléctrico generado aumenta al reducir el tamaño del espaciado debido al acoplamiento del plasmón de resonancia de superficie [37], además de seguir la misma tendencia en ambas longitudes de onda.

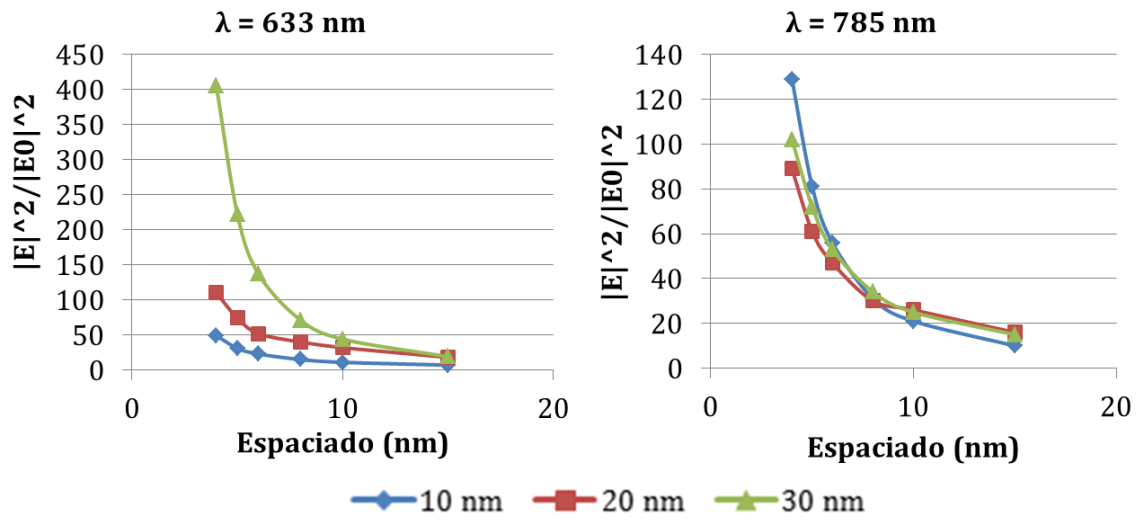


Figura 9. Evolución del campo eléctrico ($|E|^2/|E_0|^2$) frente espaciado de las nanofibras para una capa de oro de 10, 20 y 30 nm para $\lambda = 633$ nm y $\lambda = 785$ nm

Por el contrario, la amplificación del campo generado sigue una tendencia inversa dependiendo de la longitud de onda, para 633 nm la amplificación aumenta al aumentar el espesor de la capa de oro. Esto se debe a que un aumento de las nanofibras metálicas provoca una mejor interacción del campo eléctrico con los plasmones de resonancia, mejorando así la actividad SERS [38]. Sin embargo, a 785 nm la mayor amplificación se da con el mínimo grosor de la capa de oro.

3.3 ESTUDIO DEL DIÁMETRO DE LAS NANOFIBRAS

En segundo lugar, se realizó un estudio para conocer la dependencia entre el tamaño de las nanofibras con el efecto SERS. Para ello, se han simulado nanofibras de 150, 200 y 250 nm de diámetro recubiertas con una capa de oro de 10, 20 y 30 nm y un espaciado de 4 nm para las longitudes de onda de excitación de 633 nm y 785 nm. La Figura 10 muestra los resultados obtenidos.

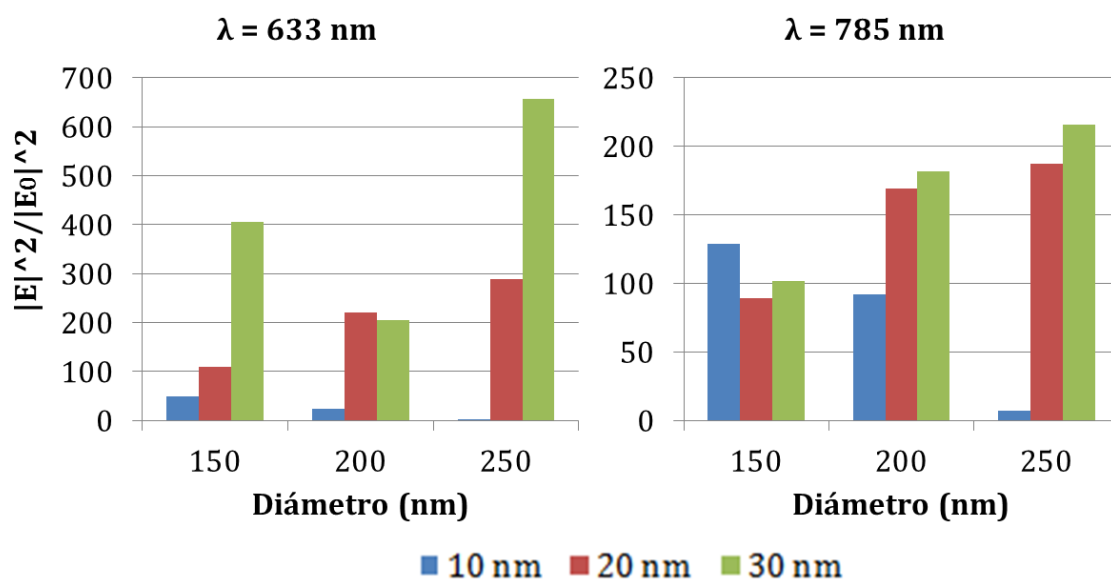


Figura 10. Evolución del campo eléctrico ($|E|^2/|E_0|^2$) en función del diámetro de las nanofibras para una capa de oro de 10, 20 y 30 nm para $\lambda = 633 \text{ nm}$ y $\lambda = 785 \text{ nm}$

A 633 nm la amplificación del campo eléctrico aumenta al aumentar el grosor de la capa metálica debido a la mayor área de interacción entre la luz y la capa de metal. Por otro lado, para el caso particular de las nanofibras de 250 nm de diámetro recubiertas por 30 nm de oro, la estructura total suma 624 nm, que es casi la longitud de onda de excitación. Esto puede provocar que el conjunto de las dos nanofibras se comporten como una nano-antena, y de ahí, su extraordinaria amplificación del campo eléctrico de las nanofibras, de entre las estudiadas. Una nano-antena o resonador óptico se define como aquel dispositivo capaz de transformar la radiación óptica en una energía localizada, absorbiendo el campo eléctrico incidente y confinándolo en sus extremos [41].

A 785 nm las nanofibras con un diámetro de 150 nm recubiertas por 10 nm de oro dan la mayor amplificación, probablemente, por una mayor interacción entre la luz y la estructura al tener esta casi la mitad de la longitud de onda de excitación, 344 nm.

3.4 ESTUDIO DEL METAL PLASMÓNICO

Por último, se ha realizado un estudio comparativo de los metales plasmónicos más utilizados: oro, plata y cobre. Para ello, se ha seleccionado el espesor de la capa de metal y el espaciado que mejores resultados han reportado, es decir, un espesor de 30 nm y los espaciados entre nanofibras de 5, 10 y 15 nm.

La Figura 11 muestra la evolución del campo eléctrico ($|E|^2/|E_0|^2$) en función del espaciado entre las nanofibras con una capa de 30 nm de oro, plata y cobre para las longitudes de onda de excitación de 633 nm y 785 nm.

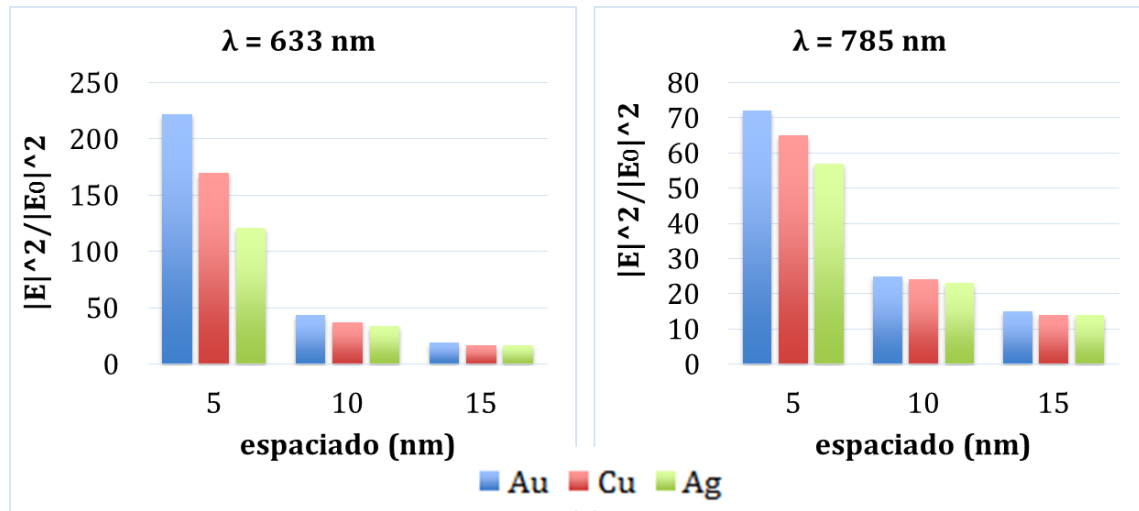


Figura 11. Evolución del campo eléctrico ($|E|^2/|E_0|^2$) frente al espaciado entre las nanofibras para una capa de oro, cobre y plata de 30 nm para $\lambda = 633 \text{ nm}$ y $\lambda = 785 \text{ nm}$

Al igual que con el oro, para ambas longitudes de onda, a menor espaciado entre las nanofibras la amplificación es mayor, debido al acoplamiento de los plasmones de resonancia individuales. También se observa que para una distancia de 10 y 15 nm entre las nanofibras la amplificación es prácticamente la misma.

Por otro lado, tanto a 633 nm como a 785 nm, el metal que mejor funciona es el oro, después el cobre y por último la plata. Estos resultados concuerdan con lo reportado en la literatura (ver Figura 12) donde para el rango entre 600 y 800 nm el oro y el cobre reportan una amplificación similar y mayor a la plata [39].

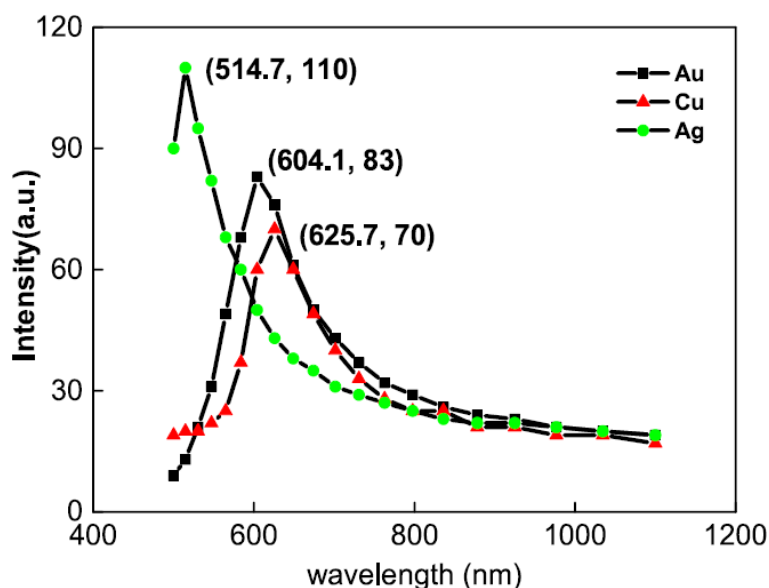


Figura 12. Evolución de la intensidad SERS en función de la longitud de onda de excitación para nanopartículas de 50 nm de oro, cobre y plata [39]

También se ha estudiado la amplificación del campo eléctrico en el rango de longitudes de onda a 488 nm y a 532 nm. Para ello, se han simulado nanofibras de 150 nm de diámetro, con un espesor de la capa de metal de 30 nm y un espaciado entre ellas de 5 nm. La Figura 13 muestra estos resultados y la Figura 14 la distribución del campo eléctrico sobre estas nanofibras y longitudes de onda. A estas longitudes de onda de excitación puede observarse que el metal que ofrece las mayores amplificaciones es la plata debido a sus propiedades dieléctricas [40].

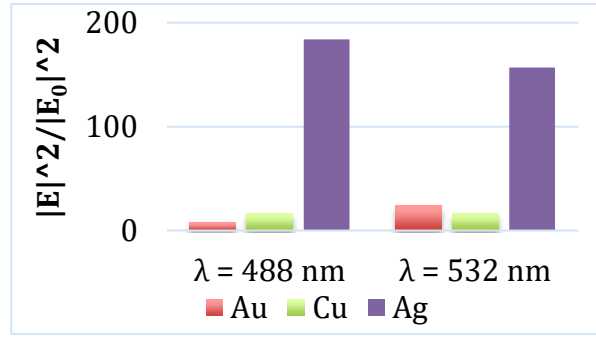


Figura 13. Evolución del campo eléctrico ($|E|^2/|E_0|^2$) en función del metal para una capa de 30 nm y un espaciado de 5 nm a $\lambda = 488$ nm y $\lambda = 532$ nm

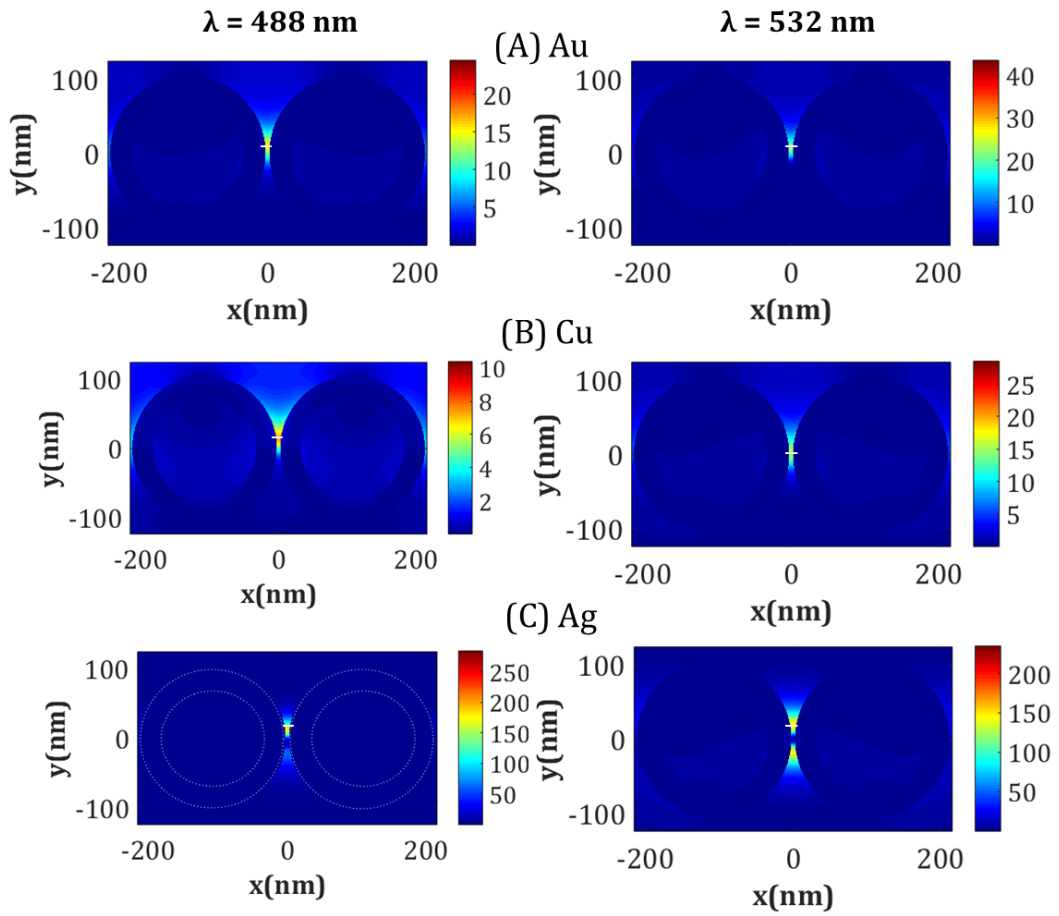


Figura 14. Distribución del campo eléctrico ($|E|^2/|E_0|^2$) en naofibras recubiertas con: (A) oro, (B) cobre y (C) plata a las longitudes de onda de excitación de 488 nm (izquierda) y 532 nm (derecha). En (C) las circunferencias punteadas blancas representan la interfase entre el metal y la fibra y el metal y el aire, y las líneas blancas representan las zonas donde la amplificación del campo es máxima

4 CONCLUSIONES

En el desarrollo de este TFG se ha estudiado de forma teórica la amplificación del campo eléctrico en sustratos SERS constituidos por nanofibras ordenadas. Se ha evaluado la influencia de la distancia entre las nanofibras, el espesor de la capa de metal que las recubre, la composición y dimensiones del recubrimiento metálico y el tamaño de estas nanofibras.

Se ha comprobado que la amplificación del campo generado es inversamente proporcional al espaciado entre las nanofibras, en todas las condiciones estudiadas, es decir, aumenta al disminuir el espaciado.

Por su parte, la influencia del espesor de la capa de metal sigue tendencias muy distintas en función de los láseres de excitación. Para $\lambda = 633$ nm, la mayor señal del campo eléctrico se produce con el mayor espesor de la capa de metal (30 nm), mientras que para $\lambda = 785$ nm, ocurre lo contrario, es decir, la mayor amplificación sucede con el menor espesor de la capa de metal (10 nm).

También se ha observado que en el rango de 600-800 nm las mayores amplificaciones se obtienen para las nanofibras de mayor tamaño, 250 nm, recubiertas con 30 nm de oro, resaltando la extraordinaria amplificación del campo eléctrico para $\lambda = 633$ nm, debido a que el tamaño de las nanofibras actúan como una nano-antena.

El oro proporciona el mayor efecto SERS para los láseres de excitación de 633 nm y 785 nm. Por su parte, la plata sería el mejor metal plasmónico si se utilizan láseres de excitación de 488 nm y 532 nm.

En resumen, el sustrato SERS que mejores resultados ha ofrecido para las longitudes de onda de 633 nm y de 785 nm ha sido el formado por nanofibras de PVDF ordenadas de 250 nm de diámetro recubiertas por 30 nm de oro y con un espaciado entre las nanofibras de 4 nm. Pero para las longitudes de onda de 488 nm y 532 nm las nanofibras que han ofrecido las mayores amplificaciones tienen 150 nm de diámetro, 30 nm de plata y con un espaciado de 4 nm.

5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Lafuente, I. Pellejero, V. Sebastián, M. A. Urbiztondo, R. Mallada, M. P. Pina, and J. Santamaría, 'Highly sensitive SERS quantification of organophosphorous chemical warfare agents: A major step towards the real time sensing in the gas phase', *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 267, pp. 457–466, 2018.
- [2] <https://www.epa.gov/aegl/phosgene-results-aegl-program>. *Acceso el 14 de junio de 2020*.
- [3] <https://www.epa.gov/aegl/sulfur-mustard-results-aegl-program>. *Acceso el 14 de junio de 2020*.
- [4] <https://www.epa.gov/aegl/agent-gb-sarin-results-aegl-program>. *Acceso el 14 de junio de 2020*.
- [5] F. N. Diauddin, J. I. A. Rashid, V. F. Knight, W. M. Z. Wan Yunus, K. K. Ong, N. A. M. Kasim, N. Abdul Halim, and S. A. M. Noor, 'A review of current advances in the detection of organophosphorus chemical warfare agents based biosensor approaches', *Sens. Bio-Sensing Res.*, vol. 26, no. October, p. 100305, 2019.
- [6] H. Turasan, M. Cakmak, and J. Kokini, 'Fabrication of zein-based electrospun nanofiber decorated with gold nanoparticles as a SERS platform', *J. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 12, pp. 8872–8891, 2019.
- [7] V. V. Singh, P. K. Sharma, A. Shrivastava, P. K. Gutch, K. Ganesan, and M. Boopathi, 'Electrochemical Sensing of Chemical Warfare Agent Based on Hybrid Material Silver-aminosilane Graphene Oxide', *Electroanalysis*, pp. 1–11, 2020.
- [8] H. Gao, J. Wu, Y. Zhu, L. Guo, and J. Xie, 'On-site detection of phosgene agents by surface-enhanced Raman spectroscopy coupled with a chemical transformation approach', *J. Raman Spectrosc.*, vol. 47, no. 2, pp. 233–239, 2016.
- [9] A. Hakonen, T. Rindzevicius, M. S. Schmidt, P. O. Andersson, L. Juhlin, M. Svedendahl, A. Boisen, and M. Käll, 'Detection of nerve gases using surface-enhanced Raman scattering substrates with high droplet adhesion', *Nanoscale*, vol. 8, no. 3, pp. 1305–1308, 2016.
- [10] M. Lafuente, D. Sanz, M. Urbiztondo, J. Santamaría, M. P. Pina, and R. Mallada, 'Gas phase detection of chemical warfare agents CWAs with portable Raman', *J. Hazard. Mater.*, vol. 384, no. July 2019, 2020.
- [11] A. Hakonen, P. O. Andersson, M. Stenbæk Schmidt, T. Rindzevicius, and M. Käll, 'Explosive and chemical threat detection by surface-enhanced Raman scattering: A review', *Anal. Chim. Acta*, vol. 893, pp. 1–13, 2015.
- [12] K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld, 'Ultrasensitive Chemical Analysis by Raman Spectroscopy', *Chem. Rev.*, vol. 99, no. 10, pp. 2957–2975, 1999.
- [13] S. Schlücker, 'Surface-enhanced raman spectroscopy: Concepts and chemical

- applications', *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 19, pp. 4756–4795, 2014.
- [14] A. Prasad, A. Chaichi, A. Mahigir, S. P. Sahu, D. Ganta, G. Veronis, and M. R. Gartia, 'Ripple mediated surface enhanced Raman spectroscopy on graphene', *Carbon N. Y.*, vol. 157, pp. 525–536, 2020.
 - [15] P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah, and R. P. Van Duyne, 'Surface-Enhanced Raman Spectroscopy', *Annu. Rev. Anal. Chem.*, vol. 1, pp. 601–626, 2008.
 - [16] K. A. Willets and R. P. Van Duyne, 'Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing', *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 58, no. 1, pp. 267–297, 2007.
 - [17] E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, and P. G. Etchegoint, 'Surface enhanced raman scattering enhancement factors: A comprehensive study', *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 37, pp. 13794–13803, 2007.
 - [18] X. Liu, S. Lebedkin, H. Besser, W. Pfleging, S. Prinz, M. Wissmann, P. M. Schwab, I. Nazarenko, M. Guttman, M. M. Kappes, and U. Lemmer, 'Tailored surface-enhanced raman nanopillar arrays fabricated by laser-assisted replication for biomolecular detection using organic semiconductor lasers', *ACS Nano*, vol. 9, no. 1, pp. 260–270, 2015.
 - [19] A. Taflove and S. C. Hagness, *Computational electrodynamics: the finite-difference time-domain method*. 2005.
 - [20] B. Sharma, R. R. Frontiera, A. I. Henry, E. Ringe, and R. P. Van Duyne, 'SERS: Materials, applications, and the future', *Mater. Today*, vol. 15, no. 1–2, pp. 16–25, 2012.
 - [21] D. Radziuk and H. Moehwald, 'Highly effective hot spots for SERS signatures of live fibroblasts', *Nanoscale*, vol. 6, no. 11, pp. 6115–6126, 2014.
 - [22] M. Cao, S. Cheng, X. Zhou, Z. Tao, J. Yao, and L. J. Fan, 'Preparation and surface-enhanced Raman performance of electrospun poly(vinyl alcohol)/ high-concentration-gold nanofibers', *J. Polym. Res.*, vol. 19, no. 1, 2012.
 - [23] M. Fan, G. F. S. Andrade, and A. G. Brolo, 'A review on recent advances in the applications of surface-enhanced Raman scattering in analytical chemistry', *Anal. Chim. Acta*, vol. 1097, pp. 1–29, 2020.
 - [24] J. Langer, D. Jimenez de Aberasturi, J. Aizpurua, R. A. Alvarez-Puebla, B. Auguie, J. J. Baumberg, G. C. Bazan, S. E. J. Bell, A. Boisen, A. G. Brolo, J. Choo, D. Cialla-May, V. Deckert, L. Fabris, K. Faulds, F. J. García de Abajo, R. Goodacre, D. Graham, A. J. Haes et. al. 'Present and future of surface-enhanced Raman scattering', *ACS Nano*, vol. 14, no. 1, pp. 28–117, 2020.
 - [25] X. Wang, J. Zhu, Y. Wu, Y. Xu, Y. Su, L. Zhang, Y. Qi, X. Wen, and H. Yang, 'Hybrid surface plasmon effect and SERS characterization in a heterogeneous composite structure of Au nano-array and Ag film', *Results Phys.*, vol. 17, no. May, p. 103175, 2020.
 - [26] R. Rani, A. Yoshimura, S. Das, M. R. Sahoo, A. Kundu, K. K. Sahu, V. Meunier, S. K. Nayak, N. Koratkar, and K. S. Hazra, 'Sculpting Artificial Edges in Monolayer MoS₂ for Controlled Formation of Surface-Enhanced Raman Hotspots', *ACS*

Nano, vol. 14, no. 5, pp. 6258–6268, 2020.

- [27] M. Van Daele, M. B. E. Griffiths, A. Raza, M. M. Minjauw, E. Solano, J. Y. Feng, R. K. Ramachandran, S. Clemmen, R. Baets, S. T. Barry, C. Detavernier, and J. Dendooven, 'Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition of Nanostructured Gold near Room Temperature', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 40, pp. 36824–36830, 2019.
- [28] X. Zhao, C. Li, Z. Li, J. Yu, J. Pan, H. Si, C. Yang, S. Jiang, C. Zhang, and B. Man, 'In-situ electrospun aligned and maize-like AgNPs/PVA@Ag nanofibers for surface-enhanced Raman scattering on arbitrary surface', *Nanophotonics*, vol. 8, no. 10, pp. 1719–1729, 2019.
- [29] J. Xue, T. Wu, Y. Dai, and Y. Xia, 'Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications', *Chem. Rev.*, vol. 119, no. 8, pp. 5298–5415, 2019.
- [30] L. Zhang, X. Gong, Y. Bao, Y. Zhao, M. Xi, C. Jiang, and H. Fong, 'Electrospun nanofibrous membranes surface-decorated with silver nanoparticles as flexible and active/sensitive substrates for surface-enhanced Raman scattering', *Langmuir*, vol. 28, no. 40, pp. 14433–14440, 2012.
- [31] D. Li, Y. Wang, and Y. Xia, 'Electrospinning Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays and Layer-by-Layer Stacked Films', *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 4, pp. 361–366, 2004.
- [32] J. L. Wang, Y. Q. Gao, Z. M. Huang, X. J. Meng, S. Z. Yuan, J. Yang, J. L. Sun, and J. H. Chu, 'The optical dispersion of Langmuir-Blodgett terpolymer films', *Ferroelectrics*, vol. 405, no. 1, pp. 120–125, 2010.
- [33] P. B. Johnson and R. W. Christy, 'Optical Constant of the Nobel Metals', *Phys. L Re View B*, vol. 6, no. 12, pp. 4370–4379, 1972.
- [34] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*. 1985.
- [35] L. Tie, M. Focsan, J. Bosson, C. Tira, A. Campu, A. Vulpoi, and S. Astilean, 'Controlling the end-to-end assembly of gold nanorods to enhance the plasmonic response in near infrared', *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 9, p. 95038, 2019.
- [36] H. Le-The, J. J. A. Lozeman, M. Lafuente, P. Muñoz, J. G. Bomer, H. Duy-Tong, E. Berenschot, A. Van Den Berg, N. R. Tas, M. Odijk, and J. C. T. Eijkel, 'Wafer-scale fabrication of high-quality tunable gold nanogap arrays for surface-enhanced Raman scattering', *Nanoscale*, vol. 11, no. 25, pp. 12152–12160, 2019.
- [37] J. L. Yang, R. P. Li, J. H. Han, and M. J. Huang, 'FDTD simulation study of size/gap and substrate-dependent SERS activity study of Au@SiO₂ nanoparticles', *Chinese Phys. B*, vol. 25, no. 8, 2016.
- [38] R. X. He, R. Liang, P. Peng, and Y. Norman Zhou, 'Effect of the size of silver nanoparticles on SERS signal enhancement', *J. Nanoparticle Res.*, vol. 19, no. 8, 2017.
- [39] C. Yang, P. Liang, L. Tang, Y. Zhou, Y. Cao, Y. Wu, D. Zhang, Q. Dong, J. Huang, and P. He, 'Synergistic effects of semiconductor substrate and noble metal

- nano-particles on SERS effect both theoretical and experimental aspects', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 436, pp. 367–372, 2018.
- [40] E. C. Le Ru and P. G. Etchegoint, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects*. 2009.
- [41] P. Bharadwaj, B. Deutsch, and L. Novotny, 'Optical Antennas', *Adv. Opt. Photonics*, vol. 1 (3), pp. 438–483, 2009.